


METHOD OF TREATING & COVERING SURFACE OF MATERIAL

Patent number: JP2001295051
Publication date: 2001-10-26
Inventor: KUCKERTZ CHRISTIAN; JACOBSEN SVEN; BRANDT RAINER; LANDES KLAUS; HARTMANN RALF
Applicant: WOLFF WALSRÖDE AG
Classification:
 - international: C23C16/50; C08J7/00
 - european:
Application number: JP20010056767 20010301
Priority number(s):

Also published as:

 EP1132195 (A2)
 US6613394 (B2)
 US2002012756 (A)
 EP1132195 (A3)
 DE10011276 (A1)

Abstract of JP2001295051

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of uniformly treating or covering at least a part of a surface of a material to be selected from a metal and/or a polymer having a thickness of less than 100 μ m.

SOLUTION: This method includes the exposition of at least a part of the surface of the material to the normal pressure plasma generated by an indirect plasmatron. In this method, the surface of the material can be subjected to at least the increase in the surface tension, the surface grafting, the surface cleaning and the surface sterilization.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-295051

(P 2001-295051 A)

(43) 公開日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 16/50		C 2 3 C 16/50	
C 0 8 J 7/00	C E S	C 0 8 J 7/00	C E S Z
	3 0 6		3 0 6
// C 0 8 L 101:00		C 0 8 L 101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L

(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-56767 (P2001-56767)
(22) 出願日	平成13年3月1日(2001. 3. 1)
(31) 優先権主張番号	10011276. 5
(32) 優先日	平成12年3月8日(2000. 3. 8)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)

(71) 出願人	391023585 ヴォルフ・ヴァルスロデ・アクチエンゲゼル ンシャフト WOLFF WALSRÖDE AKTI ENGESSELLSCHAFT ドイツ連邦共和国デー29655ヴァルスロデ
(72) 発明者	クリステイアン・クツケルト ドイツ29683フアリングボステル・フアー レンホルツエルベーク11
(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 材料の表面処理または被覆方法

(57) 【要約】

【課題】 100 μ m未満の厚みを有する金属材料および／または高分子材料から選択される材料の表面の少なくとも一部を均一に処理または被覆する方法を記述する。

【解決手段】 本発明の方法に、前記材料の表面の少なくとも一部をインダイレクトプラズマトロンで発生させた常圧プラズマにさらすことを含める。本発明の方法では、前記材料の表面に表面張力の上昇、表面グラフト化、表面浄化および表面殺菌の少なくとも1つを受けさせることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ある材料の表面の少なくとも一部を均一に処理または被覆する方法であって、前記材料の表面の少なくとも一部をインダイレクトプラズマトロンで発生させた常圧プラズマにさらすことを含んで成っていて、前記材料を 100 μ m 未満の厚みを有する金属材料、高分子材料およびそれらの組み合わせから選択する方法。

【請求項 2】 前記インダイレクトプラズマトロンの中に細長いプラズマチャンバを存在させ、そしてこれに、互いが電気的に絶縁されている複数の板形状ニュートロードを含んで成るニュートロード装置を含めるが、ここで、前記複数のニュートロードが前記細長いプラズマチャンバを限定しており、前記細長いプラズマチャンバが縦軸を有し、前記ニュートロード装置に前記細長いプラズマチャンバの縦軸に実質的に平行な細長いプラズマジェット排出開口部を持たせるが、前記細長いプラズマジェット排出開口部が前記細長いプラズマチャンバと気体伝達状態にあり、そして少なくとも 1 対の実質的に向かい合うプラズマアーク発生電極を前記プラズマチャンバの縦軸と同軸に配列させる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記表面をさらしている段階の間の場合によりプロセスガスおよびプロセスエーロゾルの少なくとも 1 つを前記インダイレクトプラズマトロンの細長いプラズマチャンバの中に送り込んでもよい請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】 酸化性プロセスガス、酸化性プロセスエーロゾル、架橋性プロセスガス、架橋性プロセスエーロゾル、グラフト性プロセスガス、グラフト性プロセスエーロゾルおよびそれらの混合物から選択される一員と不活性プロセスガスを前記プラズマチャンバの中に送り込む請求項 3 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】 本発明は、プラスチックおよび／または金属のフィルムに常圧プラズマ (atmospheric plasma) による仕上げを受けさせる方法に関する。

【0002】

【発明の背景】 プラスチックまたは金属のフィルムに多数種の仕上げ段階、例えば印刷、コーティング、ラッカー塗装、糊付けなどを受けさせようとする時、それが可能なのは、それらに溶媒または水を基とする印刷用インク、ラッカー、下塗り剤、接着剤などで湿る湿潤性 (wettability) が充分な度合で存在する時のみである。従って、そのようなフィルムの処理で一般にコロナ処理 (corona treatment) がインラインまたはオフラインで実施される。

【0003】 例えばドイツ特許出願公開第 4 2 1 2 5 4 9 号、ドイツ特許出願公開第 3 6 3 1 5 8 4 号、ドイツ特許出願公開第 4 4 3 8 5 3 3 号、ヨー

ロッパ特許出願公開第 4 9 7 9 9 6 号およびドイツ特許出願公開第 3 2 1 9 5 3 8 号に記述されているように、そのような方法では、ウェブ形態の材料を均一に分布させた電気放電にさらすことが行われる。2 つの作用電極がまず必要であり、それらの 1 つを誘電材料 (シリコン、セラミック) で被覆しておく。典型的には 10 から 100 kHz の範囲の周波数を有する高交流電圧

(high alternating voltage) を前記 2 つの電極の間にかけることで均一な火花放電を起こさせる。処理を受けさせるべき材料を前記電極間に通すことで前記放電にさらす。ここで、高分子の表面に電子が「衝突」するが、この電子のエネルギーは、炭素-水素および炭素-炭素の間の結合を開裂させるに充分なエネルギーである。ここで、生じたラジカルがコロナガスと反応することで新しい官能基が生じる。更に、フィルムに添加されている添加剤およびローリングオイル (rolling oils) が酸化を受けて蒸発して出て行くことから、前記高分子または金属表面の浄化も起こる。

【0004】 コロナ処理は幅広い範囲の用途を有しかつ絶えず更に進展しているにも拘らず重大な欠点を有する。このように、特にウェブの速度をより速くした時にウェブ形態の材料が円柱形電極の上に来ていないと裏側に寄生コロナ放電 (parasitic corona discharge) が起こる。コロナ処理では更にウェブ形態の材料が大きく静電帯電することが起こり、その結果として材料の巻き取りが困難になることで次に行う処理段階、例えばラッカー塗装、印刷または糊付けなどが邪魔され、そして特に包装用フィルムの製造では、このフィルムに粒子状材料、例えばコーヒーマスは香辛料などが付着する一因になり、最悪のケースでは、溶接継ぎ目の漏れが起こる一因になる。最後に、コロナ処理は常にフィラメント放電 (filament discharge) であり、そのことから、均一密着表面効果 (homogeneously closed surface effect) は生じない。その上、結局、フィルムに添加されている添加剤が移行することが原因で表面特性の損失が起こりかつ表面エネルギーが最小限になることで分子の再配列が起こることが確認されている。

【0005】 この点で、コロナ処理は薄い基質、例えばプラスチックのフィルムおよび紙などに限定されている。材料の厚みがより厚い場合には電極と電極の間の全体的抵抗値があまりにも高くなることで火花放電を起こさせる (ignite the discharge) ことができない。しかしながら、その場合にはまた個々のフラッシュオーバー (flashovers) も起こり得る。コロナ放電を導電性プラスチックに対して用いるのは不可能である。更に、誘電電極が金属ウェブまたは金属含有ウェブに対して示す作用はしばしば限られた度合

のみである。永久的な暴露が原因で誘電体が容易に焼失する可能性がある。これは特に電極がシリコンで被覆されている時に起こる。セラミック電極 (ceramic electrodes) は機械的応力に対して非常に敏感である。

【0006】コロナ放電に加えてまた炎または光を用いて表面処理を実施することも可能である。炎処理は、通常、約1,700℃の温度において5から150mmの範囲の距離で実施される。この場合、フィルムが短期間ではあるが約140℃の高温に加熱されることから、有効な冷却を行う必要がある。如何なる場合でもそのような処理の結果が良好であるように更に向上させようとする時には、トーチ (torch) を冷却用ロール (cooling roll) に関係させてある電位 (electrical potential) にもって行くことで、処理を受けさせるべきウェブに当てる炎のイオンを加速させることができる [分極炎 (polarized flame)]。特にフィルムの表面を処理しようとする場合、そのようなプロセスパラメーターに正確に従わせる必要があることは欠点であると見なされるべきである。処理の強度があまりにも低いと効果が僅かなことで不十分になる。強度があまりにも高いと表面が溶けることで官能基が内側に入り込んでしまい、従ってそれに近づくことができなくなってしまう。また、温度が高いことと安全に関する注意が必要なことも欠点であると見なされるべきである。現行の安全規則により、例えば炎予備処理装置をパルス操作 (pulsed operation) することは許されていない。トーチガスの選択によって導入可能な反応性種は特定の種 (イオンおよびラジカル) のみでありかつ炎処理の費用はコロナ処理の場合に比べて有意に高いことが知られている。

【0007】低圧のプラズマを用いると、コロナ処理の主な欠点、即ち微細放電 (microdischarges) (フィラメント) の局在化を回避することができる。そのような通常は「冷えた」プラズマを直流、交流または高周波電流またはマイクロ波で生じさせる。処理を受けさせるべき材料 (通常は敏感な) が熱にさらされる度合がほんの少しであっても、エネルギーが高くて化学的に活性な粒子が生じる。それによって、当該材料の表面が目標の化学反応を起こす、と言うのは、気相中のプロセス (process) は圧力が低いと特に有効な様式で進行しかつそのような放電は均一体積放電雲 (homogeneous volumedischarge cloud) であるからである。ギガHz範囲のマイクロ波による励起を用いると、反応槽容器全体がプラズマ放電で満され得る。必要なプロセス手段 (process means) は湿式化学プロセス (wet chemistry process) に比較して極めて少量である。

【0008】そのようなプロセスで表面の目標活性化

(修飾)に加えてまた重合 (被覆) およびグラフト化 (graftings) を実施することも可能である。通常の重合用単量体、例えばエチレン、アセチレン、スチレン類、アクリレート類またはビニル化合物など、およびまた通常の化学反応では重合を起こし得ない出発物質でも、プラズマの作用を受けると結果として励起することで架橋 (crosslinking) を起こし、従って、重合体または層が生じる。そのような出発物質は、例えば飽和炭化水素、例えばメタンなど、ケイ素化合物、例えばテトラメチルシランなど、またはアミン類である。ここで、気相から重合して被覆すべき材料に付着する励起した分子、ラジカルおよび分子断片が生じる。このような反応を通常は不活性な担体ガス、例えばアルゴン中などで起こさせる。いろいろな目的に適した目標様式で反応性ガス、例えば水素、窒素、酸素などを有利に添加することも可能である。

【0009】確立された物理的および化学的プラズマコーティング (plasma coating) 方法、例えば陰極蒸着 (スパッタリング) または気相からプラズマで活性化させる化学蒸着 [plasma-activated chemical deposition (PACVD)] は、一般に、1から10⁻⁶ミリの範囲の圧力下の真空 (vacuo) 中で行われる。従って、そのようなコーティング方法は、そのように必要な真空チャンバおよびそれに関連したポンプ装置の高い投資費用を伴う。更に、そのような方法は一般にバッチ方法で実施される、と言うのは、真空チャンバが原因で幾何学的制限がありかつ要するポンプ時間 (pump time) が時には非常に長い結果として工程時間が長かつそれに関連した高いピースコスト (piece costs) が上昇するからである。

【0010】コロナ放電によるコーティング方法は有利に全く真空を必要とせず、大気圧下で進行する。そのような方法 [ALDYNE (商標)] がDE 694 07335 T2に記述されている。周囲の空気をプロセスガス (process gas) として用いて操作する通常のコロナとは対照的に、コロナコーティングでは、放電領域に限定されたプロセスガス雰囲気存在させる。選択した前駆体を用いると、以下の構造の層系 (layer systems) を得ることができる: 例えば有機ケイ素化合物、例えばテトラメチルシラン (TMS)、テトラエトキシシラン (TEOS) またはヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) などから生じさせたSiO_xを基にした層、炭化水素、例えばメタン、アセチレンまたはプロパルギルアルコールなどから生じさせた重合体様炭化水素層、そしてフッ素置換炭化水素、例えばテトラフルオロエテンなどから生じさせたフッ素置換炭素層。

【0011】しかしながら、このような現存方法の重大な欠点は表面の付着が密着でない点にあり、これは、コ

ロナの放電がフィラメント様放電であると言った特徴が原因になっている。従って、このような方法はバリアーコーティング (barrier coating) の塗布で用いるには適さない。簡単なコロナ放電とは対照的に官能基を導入することを通して表面に極性を持たせることも可能ではあるが、このような方法はあまりにも高価である。

【0012】被膜の一部の領域にピンホールが生じる (例えばコロナコーティングの場合に起こるように) ことがないように、また、プラズマトーチを用いたアーク放電で常圧プラズマを生じさせることも可能である。通常の種類のトーチを用いると、生じるプラズマジェットと処理を受けさせるべき表面が達成する接触領域は本質的に円形のみである、と言うのは、電極の幾何形態は鉛筆様の陰極と同心中空陽極を伴うからである。このような方法を大きな面積で用いると、接触点が比較的小さいことから多大な時間を要しかつ生じる表面構造は非常に不均一である。

【0013】ドイツ特許出願公開第195 32 41 2には、プラズマジェット (jet) を用いて表面に前処理を受けさせる時に用いるに適した装置が記述されている。プラズマノズル (plasma nozzle) の特別な形状を用いることで高い反応性を示すプラズマジェットを達成しており、そこでは、前記プラズマノズルにスパークプラグ炎 (spark plug flame) の形状および寸法に近い形状および寸法を持たせており、従って、また、比較的深い彫を伴うプロファイル部分 (profile parts) を処理することも可能である。このようなプラズマジェットは高い反応性を示すことから非常に短時間の前処理で充分であり、その結果として、加工部材がプラズマジェットの所を通る速度を相当して速くすることができる。この上に記述した公開には、より大きな表面積を処理する目的で、数個の千鳥 (staggered) プラズマノズルから成るバッテリーが提案されている。しかしながら、このケースでも必要な装置にかかる費用は非常に高い。その上、前記ノズル (複数) は部分的に重なっていることから、ウェブ形態の材料を処理しようとする時には帯状の処理模様が生じる可能性がある。

【0014】ドイツ特許出願公開第298 05 99 9には、表面をプラズマで処理する時に用いるに適した装置が記述されており、このような装置は、回転軸に対して平行に導かれるプラズマジェットを生じさせる目的で、偏心配置プラズマノズルを少なくとも1つ担持する回転ヘッドが備わっていることを特徴とする。加工部材を高速で回転している前記回転ヘッドに関係させて動かすと、プラズマジェットが前記加工部材の帯様表面ゾーンの上を掃くが、その幅は、前記プラズマノズルの回転によって記述される円の直径に相当する。このような様式で、実際、装置に対する出費が比較的低くても比較

的大きな表面積の前処理を合理的に行うことができる。それにも拘らず、その表面の寸法は、産業規模のフィルム材料の処理で通常存在する如き寸法には相当しない。

【0015】ドイツ特許出願公開第195 46 93 0号およびドイツ特許出願公開第43 25 939号には、加工部材の表面を間接的に処理するためのいわゆるコロナノズルが記述されている。そのようなコロナノズルでは、振動 (oscillating) または周囲に導かれた空気の流れが電極間に入り込むようになっており、その結果として、処理を受けさせるべき加工部材の表面がコロナ放電ブラシ (corona discharge brush) で清掃されることが起こり得る。このような方法の欠点は、電気放電をむらなく起こさせるように機械的に動く構成要素を設ける必要があることで建造に高い出費を要する点にあることを確認した。更に、前記明細には前記コロナノズルの製造および使用に可能な最大幅は記述されていない。

【0016】

【発明の要約】本発明の目的は、次に行う仕上げ段階、例えば印刷、コーティング、ラッカー塗装、糊付けなどを湿りの問題無しに良好な接着特性を持たせて実施することができるようにプラスチックおよび/または金属のフィルムの表面を処理または被覆することにある。

【0017】ここで、低圧プラズマを用いた時の欠点 (バッチ操作、費用) もコロナを用いた時の欠点 (フィラメント様放電、裏面の処理、静電帯電など) もプラズマノズルを用いた時の欠点 (帯状の表面処理) も無い方法を提供することで、本目的を遂行した。

【0018】本発明に従い、ある材料の表面の少なくとも一部を均一に処理または被覆する方法を提供し、この方法に、前記材料の表面の少なくとも一部をインダイレクトプラズマトロン (indirect plasma tron) で発生させた常圧プラズマにさらすことを含め、前記材料を100 μ m未満の厚みを有する金属材料、高分子材料およびそれらの組み合わせから選択する。

【0019】実施例以外の全部、または特に明記しない限り、本明細書および請求の範囲で用いる材料の量、反応条件などを表す数は全部、用語「約」で修飾されると理解されるべきである。

【0020】

【発明の詳細な記述】本発明の1つの態様で処理または被覆を受けさせる材料はウェブ形態 (web form) の材料である。本明細書で用いる如き用語「ウェブ形態の材料」はロール、シリンダーまたはスプールに集められそして/またはそれから取り出される材料、好適には実質的に平らな材料またはフィルムを意味する。本発明で表面処理または被覆を受けさせる材料は好適にはフィルムの形態である。

【0021】本発明の方法で常圧プラズマを発生させる時に用いるに適したインダイレクトプラズマトロンは、例えばヨーロッパ特許出願公開第851 720号（これの開示は引用することによって全体が本明細書に組み入れられる）に記述されている。「常圧プラズマ」を本明細書および請求の範囲で用いる場合、これは、当該材料の表面をさらすプラズマが周囲大気圧条件、例えば760トルの圧力下にあることを意味する。

【0022】トーチは、2つの電極が比較的大きく離れて同軸に配置されていることで区別される。それらの間で直流アークが燃焼し、このアークに、壁の所で、長さを自由に調節することができるカスケード装置（cascaded arrangement）による安定化を受けさせる。前記アークの軸に対して横方向に吹き込み（blowing）を行うことで、プラズマジェットを横方向に流出する帯の形態で発生させることができる。前記トーチ〔またプラズマブロードジェットトーチ（plasma broad jet torch）とも呼ばれる〕は、また、磁場が前記アークにある力を及ぼしてそれがプラズマガスの流れによって前記アークにかかる力に対抗することを特徴とする。更に、いろいろな種類のプラズマガスを前記トーチに送り込むことも可能である。

【0023】本発明の方法の常圧プラズマを、細長いプラズマチャンバが備わっているインダイレクトプラズマトロンで発生させる。本発明の1つの態様におけるインダイレクトプラズマトロンはニュートロード装置（neutrode arrangement）を含んで成り、このニュートロード装置は、互いが電氣的に絶縁されていて前記プラズマトロンの前記細長いプラズマチャンバを限定している複数の板形状ニュートロードを含んで成る。好適には、前記ニュートロードを複数存在させてカスケード構造に配置させる。前記細長いプラズマチャンバは長軸を有する。前記ニュートロード装置に、また、前記細長いプラズマチャンバの長軸に実質的に平行で前記プラズマチャンバと気体伝達状態（gaseous communication）にある細長いプラズマジェット排出開口部も持たせる。前記インダイレクトプラズマトロンに、また、少なくとも1対の実質的に向かい合うプラズマアーク発生電極も存在させて、それらを前記細長いプラズマチャンバの長軸と同軸配列させる（aligned coaxially）。前記対のプラズマアーク発生電極を典型的には前記細長いプラズマチャンバの両末端の所に向かい合うように位置させる。

【0024】本発明の1つの態様では、少なくとも1つのニュートロードに1対の永久磁石を与え、この1対の永久磁石は、ここで、前記プラズマアークの形状および位置に影響を与える。用いる磁石の数、場所および場の強度を通して、操作パラメーター、例えばガスの量およびガスの速度などを考慮に入れることができる。

【0025】更に、少なくとも個々のニュートロードに、ガスを前記プラズマチャンバの中に送り込むことを可能にするもの、例えば通路（channel）などを与えてもよい。その結果として、前記プラズマガスを特に標的（targeted）および均一な様式で前記アークの中に送り込むことが可能になる。前記アークの軸に対して横方向に吹き込みを行うことで、横方向に流出する帯様のプラズマフリージェット（plasma free jet）を発生させることができる。磁場をかけることで、前記アークの振れおよび結果として起こる破壊を防止する。

【0026】本発明に従って記述する表面処理方法を実施する時期は、フィルム製造後およびさらなる処理を行う前、即ちフィルムの印刷、積層、コーティングなどを行う前の両方であってもよい。高分子フィルム材料（polymeric film materials）の厚みは多様であり得るが、典型的には0.5μmから2cmの範囲、好適には10から200μmの範囲である。

【0027】本発明に従って記述する表面処理方法は、高分子材料に対して用いることができるばかりでなくまた金属基質（metallic substrates）の処理で用いることも可能であり、特にプラスチックおよび金属のフィルムに対して用いることができる。特に、本発明に従う方法を、また、場合により金属、金属酸化物またはSiO_xを蒸着させておいてもよいウェブ形態の高分子材料に対して用いることも可能である。

【0028】本発明の文脈で、プラスチックのフィルムは、特に、熱可塑性プラスチック材料、特にポリオレフィン類、例えばポリエチレン（PE）またはポリプロピレン（PP）など、ポリエステル類、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）または液晶ポリエステル（LCP）など、ポリアミド類、例えばナイロン6、6、4、6、6、6、10、11または12など、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ二塩化ビニル（PVDC）、ポリカーボネート（PC）、ポリビニルアルコール（PVOH）、ポリエチルビニルアルコール（EVOH）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリアクリリック（polyacrylic）／ブタジエン／スチレン（ABS）、ポリスチレン／アクリロニトリル（SAN）、ポリアクリレート／スチレン／アクリロニトリル（ASA）、ポリスチレン（PS）、ポリアクリレート類、例えばポリメタアクリル酸メチル（PMMA）など、セロファンまたは高性能熱可塑性プラスチック、例えばフッ素重合体、例えばポリテトラフルオロエチレン（PTFE）およびポリニフッ化ビニル（PVDF）など、ポリスルホン類（PSU）、ポリエーテルスルホン類（PES）、ポリフェニルスルフィド類（PPS）、ポリイミド類（PAI、PEI）またはポリアリアルエーテルケトン類（PAE）、特に、また、混合物、即ちコーも

しくはターポリマーから作られた熱可塑性プラスチック材料、およびホモ、コ-もしくはターポリマーの共押出し加工で作られた熱可塑性材料も包含するプラスチックのフィルムであると理解する。

【0029】プラスチックのフィルムは、また、熱可塑性プラスチック材料を含んで成っていて主族3または亜族1もしくは2の金属または SiO_x か或は主族2もしくは3または亜族1もしくは2の金属の酸化物が蒸着しているフィルムであるとしても理解する。

【0030】金属のフィルムは、アルミニウム、銅、金、銀、鉄(鋼)またはこの挙げた金属の合金を含んで成るフィルムであるとして理解する。

【0031】本発明の文脈において、常圧プラズマによる表面処理は、当該高分子の表面とプラズマガスの相互作用によって前記高分子表面の表面張力の上昇が起こることを意味するとして理解する。更に、特定種のプラズマガスを用いて、表面または表面上にプラズマによるグラフト化(plasma grafting)またはプラズマによる被覆(plasma coating)

(プラズマによる重合)を生じさせることも可能である。更に、極めて反応性が高い種のプラズマガスは表面を奇麗にしかつ殺菌する効果さえ有することから、本発明に従う表面処理は表面浄化または表面殺菌であるとしても理解する。

【0032】当該高分子の表面が極性を示すようになる結果として表面張力が向上する。その結果として、極性のある液体、例えばアルコール類または水などによる完全な湿りが可能になる。如何なる理論でも範囲を限定することを意図するものでないが、入手した証拠を基にして、(プラズマによって励起した)原子または分子断片が表面の分子と反応する結果として表面に取り込まれると極性化(polarization)が起こると考えている。それらは通常酸素を含有するか或は窒素を含有するフラグメント(fragments)であることから、それをまた表面酸化とも呼ぶ。

【0033】反応によって好適には高分子表面への分子の標的取り込みが起こると表面グラフト化(surface grafting)が起こる。このように、例えば二酸化炭素が炭化水素化合物と反応するとカルボキシル基が生じる。

【0034】プラズマコーティングは、反応性プラズマガスがある種類の重合を通して表面に付着することを特徴とする。その結果として、とりわけ、プラスチックおよび金属のフィルムの上に剥離(release)、バリアー、防曇または極一般的には保護層が生じ得る。

【0035】表面浄化は、表面に付着していた不純物、添加剤または低分子量成分が酸化を受けかつ蒸発で取り除かれることを特徴とする。臨界細菌濃度未満になるように細菌の数が少なくなると殺菌が起こる。

【0036】ここで、本発明に従う方法で用いるプロセ

スガスは、反応性および不活性ガスおよび/またはエーロゾルの混合物を含んで成ることを特徴とする。アークのエネルギーが高いことから、プロセスガスおよび/またはエーロゾルの励起、イオン化、断片化またはラジカル生成が起こる。プロセスガスの流れに方向性を持たせていることから、活性種をトーチチャンバ(torch chamber)から運び出してプラスチックおよび/または金属のフィルムの表面と標的様式で相互作用させることができる。

【0037】酸化作用を示すプロセスガスおよび/またはプロセスエーロゾルを全プロセスガスおよび/またはプロセスエーロゾルの体積を基準にして0から100体積%、好適には5から95体積%の範囲の濃度で存在させることができる。用いる酸化性(oxidizing)プロセスガスおよび/またはプロセスエーロゾルは、好適には、酸素含有ガスおよび/またはエーロゾル、例えば酸素(O_2)、二酸化炭素(CO_2)、一酸化炭素(CO)、オゾン(O_3)、過酸化水素ガス(H_2O_2)、水蒸気(H_2O)または蒸発したメタノール(CH_3OH)など、窒素含有ガスおよび/またはエーロゾル、例えば含硝ガス(nitrous gases)(NO_x)、酸化二窒素(N_2O)、窒素(N_2)、アンモニア(NH_3)またはヒドラジン(H_2N_4)など、硫黄含有ガスおよび/またはエーロゾル、例えば二酸化硫黄(SO_2)または三酸化硫黄(SO_3)など、フッ素含有ガスおよび/またはエーロゾル、例えば四フッ化炭素(CF_4)、六フッ化硫黄(SF_6)、二フッ化キセノン(XeF_2)、三フッ化窒素(NF_3)、三フッ化ホウ素(BF_3)または四フッ化ケイ素(SiF_4)など、または水素(H_2)、またはそれらの混合物である。不活性プロセスガスは好適には貴ガスであり、特にアルゴン(Ar)が好適である。

【0038】本発明の方法で使用可能な架橋性(crosslinkable)プロセスガスおよび/またはプロセスエーロゾルは、好適には、不飽和炭化水素、例えばエチレン、プロピレン、ブテンまたはアセチレンなど、一般組成 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ で表される飽和炭化水素、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、イソプロパンまたはイソブタンなど、ビニル化合物、例えば酢酸ビニルまたはメチルビニルエーテルなど、アクリレート類、例えばアクリル酸、メタアクリル酸またはメタアクリル酸メチルなど、一般組成 $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ で表されるシラン類、ハロゲン化ケイ素の水素化合物、例えば SiCl_4 、 SiCl_3H 、 SiCl_2H_2 または SiClH_3 など、またはアルコキシシラン類、例えばテトラエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンまたはヘキサメチルジシロキサンなどである。

【0039】本発明の方法では、グラフト化し得るプロセスガスおよび/またはプロセスエーロゾルとして、好適には、無水マレイン酸、アクリル酸化合物、ビニル化

合物および二酸化炭素 (CO_2) を用いる。

【0040】好適には、前記活性および不活性プロセスガスおよび／またはプロセスエーロゾルを予備段階で混合した後、アーク放電ゾーンの中に導入する。安全の理由で、特定のプロセスガスおよび／またはプロセスエーロゾル混合物、例えば酸素とシランの混合物などの場合、それらをアーク放電ゾーンに導入する直前に混合する。

【0041】本発明に従う方法で生じさせるプラズマは、アーク領域におけるその温度が数10,000ケルビンであることを特徴とする。発生するプラズマガスの温度はそれでも1,000から2,000ケルビンの範囲であることから、高分子材料が温度に敏感な時には、それを適切に冷却する必要がある。これは、一般に、効果的に作動する冷却用ロールを用いて実施可能である。

【0042】前記プラズマとフィルム材料の接触時間は非常に重要である。好適には、当該材料の熱による損傷が起らないように接触時間を短くして最小限にすべきである。前記材料が前記インダイレクトプラズマトロンの前を通る時の速度を速めることを通して前記プラズマとの最小限の接触時間を達成することができる。本発明の1つの態様では、このような接触段階中に前記材料またはフィルムをこれが少なくとも1対のロールの上を通るように移動させる。この材料またはフィルムが前記ロールの上を移動する速度を典型的には1分当たり1メートル (m) よりも速くし、好適には1分当たり1から600m、より好適には1分当たり20から600mにする。

【0043】活性種 (ラジカルおよびイオン) が大気圧条件下で示す寿命は限られていることから、プラスチックおよび／または金属のフィルムがトーチ開口部またはプラズマジェット排出開口部 (ノズル) の所を通り過ぎる時の距離を非常に短くするのが有利である。これを典型的には0から40mmの距離、好適には1から40mmの距離、より好適には1から15mmの距離で行う。

【0044】本発明を以下に示す実施例でより詳細に記述するが、これは単に説明を意図するものである、と言うのは、それに関する数多くの修飾形および変形が本分野の技術者に明らかになると思われるからである。特に明記しない限り、部およびパーセントは全部重量である。

【0045】

【実施例】本発明に従う方法で記述するプラズマブロードジェットトーチを用いた常圧プラズマ中でプラスチックおよび金属のフィルムの表面に修飾を受けさせることができた。これを、他の方法に比べて装置への出費が僅かのみであると同時に低い工程費で達成した。本実施例では、前記プラズマトーチの各ニュートロードにプラズマガス排出用開口部を与えたことから、それをアークに

標的および均一様式で送り込むことができる。従って、横方向に流出する帯様プラズマフリージェットによって表面の特に均一な処理がもたらされる。

【0046】この上に記述したトーチを用いると、驚くべきことに、いろいろな基質に対して他の様式では低圧プラズマを用いることでのみ達成可能な表面張力を大気圧下で達成することができた。

【0047】また、驚くべきことに、アーク放電で発生させた「熱い」プラズマを用いたにも拘らず、冷却を適切に行いかつ接触時間を適切にすると、処理を受けさせたプラスチックおよび金属のフィルムが熱による損傷を全く起こしていないことも確認した。

【0048】この目的で、以下に示すフィルムサンプルの関連特性を下記の如く測定した。フィルム断片の熱による損傷を目で或は顕微鏡検査で評価した。表面張力の測定を、DIN 53364またはASTM D 2587に従い、Arcotec Oberflächentechnik GmbHから商業的に入手可能なテストインクを用いて行った。表面張力をmN/mで示した。この測定を処理後直ちに行った。測定誤差は±2mN/mである。フィルム表面に存在する元素の分布をESCA測定手段 (光電子分光測定) で測定した。ここでは、元素の分布をパーセントで示した。

【0049】本発明に従う方法を用いた前処理を下記のフィルム材料にいろいろな実施例で受けさせて、それらの表面特性に関して調査した。

【0050】実施例1

PE1: 密度が0.935g/cm³でメルトフローインデックス (MFI) (DIN ISO 1133条件D) が0.5g/10分のエチレン/ブテン共重合体 (LLDPE、ブテンが<10%) から作られた厚みが50μの透明な単層ブローンフィルムの片面にコロナによる前処理を受けさせておいた。

【0051】実施例2

PE2: 密度が0.93g/cm³でメルトフローインデックス (MFI) (DIN ISO 1133条件D) が2g/10分のエチレン/酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニルが3.5%) に滑剤 [エルカ酸アミド (EAA)] を約600ppmと抗ブロッキング剤 (SiO₂) を約1,000ppm添加して作成した厚みが50μの透明な単層ブローンフィルムの片面にコロナによる前処理を受けさせておいた。

【0052】実施例3

BOPP1: 密度が0.91g/cm³で230℃におけるメルトフローインデックス (MFI) が3g/10分のポリプロピレンに抗ブロッキング剤 (SiO₂) を約80ppm添加して作成した厚みが20μの透明な単層2軸配向フィルムの片面にコロナによる前処理を受けさせておいた。

【0053】実施例4

BOPP2: 密度が 0.91 g/cm^3 で 230°C におけるメルトフローインデックス (MFI) が 3 g/10 分 のポリプロピレンから作られた厚みが 20μ の透明な共押出し加工3層〔外側層に抗ブロッキング剤 (SiO_2) を約 $2,500 \text{ ppm}$ 添加〕2軸配向フィルムの片面にコロナによる前処理を受けさせておいた。

【0054】実施例5

PET: 市販のポリエチレンテレフタレートから作られた厚みが 12μ の単層2軸配向フィルムの片面にコロナによる前処理を受けさせておいた。

【0055】実施例6

PA: 市販のナイロン6から作られた厚みが 15μ の単層2軸配向フィルムの片面にコロナによる前処理を受けさせておいた。

【0056】処理を受けていないフィルム面のみにプラズマ処理を受けさせた。プラズマガスである酸素、窒素および二酸化炭素を各場合とも不活性担体ガスとしてのアルゴンと組み合わせて用いた。一連の実験でガスの濃度およびプラズマトーチからの距離を変えた。フィルムを熱による損傷に関して目で検査した。表面張力の測定をテストインクを用いて行い、そして表面に存在する元*

表1

*素の分布をESCA測定で測定した。表1に結果を要約する概略を示す。

【0057】PE1の実施例(表1の番号4から7)では、距離(フィルムトーチ開口部)が 10 mm に至るまで匹敵する前処理効果が達成されることを実証することができた。この前処理のレベルが有意に低下したのは距離を 15 mm よりも長くした時のみである。

【0058】比較の目的で、表1に挙げる材料に更にまたコロナ放電による前処理も受けさせて、処理後直ちにテストインクを用いて表面張力に関して調査した。ここで用いたエネルギー量は 0.1 から 10 J/m^2 の範囲、即ち産業で用いられるコロナ装置で通常の範囲であった。

【0059】コロナ放電処理とプラズマ処理の結果(比較実験)を表2で比較する。

【0060】特にポリプロピレンの場合、常圧プラズマを用いると有意に高い表面張力が生じた。しかしながら、また、PEでもコロナによる前処理に比較して高い値が測定された。

【0061】

【表1】

いろいろなフィルム材料に本発明の方法に従うプラズマによる前処理を受けさせた後の表面張力値および元素の分布

番号	材料	ガスの種類	濃度 (%)	距離 (mm)	熱による損傷	速度 (m/分)	σ (mN/m)		原子%			OC 比	CO 比
							前	後	O	C	H		
1	PE1	-	-	-	-	-	32	-	0.5	99.2	-	0.01	118.62
2	PE1	O_2	57	3	なし	265	32	60	13.7	86.3	-	0.16	6.26
3	PE1	O_2	69	3	なし	265	32	64	11.2	88.0	0.8	0.13	7.88
4	PE1	O_2	71	5	なし	265	32	62-64	-	-	-	-	-
5	PE1	O_2	71	10	なし	265	32	62-64	-	-	-	-	-
6	PE1	O_2	71	15	なし	265	32	50	-	-	-	-	-
7	PE1	O_2	71	20	なし	265	32	50-52	10.5	88.6	0.8	0.12	6.48
8	PE1	CO_2	50	3	なし	265	32	62	13.3	86.1	0.8	0.15	6.46
9	PE1	N_2	50	3	なし	265	32	62-64	10.6	86.5	2.7	0.13	7.99
10	PE2	O_2	57	3	なし	265	32	64	-	-	-	-	-
11	PE2	CO_2	50	3	なし	265	32	46	-	-	-	-	-
12	BOPP1	-	-	-	-	-	32	-	0.9	98.9	0.2	0.07	113.33
13	BOPP1	O_2	84	3	なし	265	32	50	-	-	-	-	-
14	BOPP1	O_2	89	3	なし	265	32	-	13.2	86.4	0.4	0.15	6.66
15	BOPP1	CO_2	73	3	なし	265	32	56	15.0	83.4	0.6	0.19	5.21
16	BOPP1	N_2	80	3	なし	265	-	-	2.2	94.6	2.2	0.02	42.76
17	BOPP2	O_2	57	3	なし	265	28	48-50	-	-	-	-	-
18	BOPP2	CO_2	50	3	なし	265	28	52	-	-	-	-	-
19	PET	O_2	84	3	なし	265	32	64	-	-	-	-	-
20	PET	CO_2	73	3	なし	265	32	62-64	-	-	-	-	-
21	PAB	O_2	57	3	なし	265	41	60	-	-	-	-	-
22	PAB	CO_2	50	3	なし	265	41	60-62	-	-	-	-	-

σ = 表面張力

【0062】

【表2】

コイル放電を受けさせた後の表面張力および本発明の方法に従う
プラズマ処理を受けさせた後の表面張力

実施例番号	材料	σ [mN/m] コイル処理後	σ [mN/m] プラズマ処理後
1	PE 1	54	62 - 64
2	PE 2	42	54
3	BOPP 1	38	56 - 58
4	BOPP 2	38 - 42	52
5	PET	48 - 50	62 - 64
6	PA	56	60 - 62

【0063】本発明を本発明の特別な態様の具体的な詳細を言及することで記述してきた。そのような詳細は、それらが添付請求の範囲に含まれている場合を除いて、それらが添付請求の範囲に含まれている度合で、本発明の範囲に対する制限として見なされるべきでないことを意図する。

【0064】本発明を説明の目的でこの上に詳細に記述してきたが、そのような詳細は単にその目的であり、それに関して本分野の技術者が本発明の精神および範囲から逸脱することなく変更を行うことができるのは、本請求の範囲で限定可能なことを除いた点に関してであると理解されるべきである。

【0065】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0066】1. ある材料の表面の少なくとも一部を均一に処理または被覆する方法であって、前記材料の表面の少なくとも一部をインダイレクトプラズマトロンで発生させた常圧プラズマにさらすことを含んで成っていて、前記材料を100 μ m未満の厚みを有する金属材料、高分子材料およびそれらの組み合わせから選択する方法。

【0067】2. 前記インダイレクトプラズマトロンの中に細長いプラズマチャンバを存在させ、そしてこれに、互いが電気的に絶縁されている複数の板形状ニュートロードを含んで成るニュートロード装置を含めるが、ここで、前記複数のニュートロードが前記細長いプラズマチャンバを限定しており、前記細長いプラズマチャン*

*バが縦軸を有し、前記ニュートロード装置に前記細長いプラズマチャンバの縦軸に実質的に平行な細長いプラズマジェット排出開口部を持たせるが、前記細長いプラズマジェット排出開口部が前記細長いプラズマチャンバと気体伝達状態にあり、そして少なくとも1対の実質的に向かい合うプラズマアーク発生電極を前記プラズマチャンバの縦軸と同軸に配列させる第1項記載の方法。

【0068】3. 前記電極が発生するプラズマアークの形状および位置に影響を与える1対の永久磁石を少なくとも1つのニュートロードに与える第2項記載の方法。

【0069】4. 前記表面をさらしている段階の間の場合によりプロセスガスおよびプロセスエーロゾルの少なくとも1つを前記インダイレクトプラズマトロンの細長いプラズマチャンバの中に送り込んでもよい第2項記載の方法。

【0070】5. 酸化性プロセスガス、酸化性プロセスエーロゾル、架橋性プロセスガス、架橋性プロセスエーロゾル、グラフト性プロセスガス、グラフト性プロセスエーロゾルおよびそれらの混合物から選択される一員と不活性プロセスガスを前記プラズマチャンバの中に送り込む第4項記載の方法。

【0071】6. 前記材料をこれが少なくとも1対のロールの上を通るように移動させながら前記材料の表面を前記常圧プラズマにさらす第1項記載の方法。

【0072】7. 前記材料をこれが前記ロールの上を1分当たり1から600メートルの速度で通るように移動させる第6項記載の方法。

【0073】8. 前記高分子材料をプラスチックフィルムそして金属、金属酸化物およびSiO_xから選択される一員の蒸着層を有するプラスチックフィルムから選択する第1項記載の方法。

【0074】9. 前記材料の表面に表面張力の上昇、表面グラフト化、表面浄化および表面殺菌の少なくとも1つを受けさせる第1項記載の方法。

【0075】10. 前記細長いプラズマジェット排出開口部を前記材料の表面から40mm以下の距離の所に位置させる第2項記載の方法。

フロントページの続き

(72)発明者 スフエン・ヤコブゼン
ドイツ29683フアリングボステル・ボルフ
スカンプ8アー

(72)発明者 ライナー・ブランド
ドイツ29664ヴァルスロデ・アムベルグ8

(72)発明者 クラウス・ランデス
ドイツ81479ミュンヘン・メルヒオルシユ
トラーセ23

(72)発明者 ラルフ・ハルトマン
アメリカ合衆国ミネソタ州55423リツチフ
イールド・ニコレットアベニュー6802

BEST AVAILABLE COPY